

MICRO-RAMAN EN CIRCONES RICOS EN Th-U DEL PLUTÓN DE LA ATALAYA REAL (SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL)

A.C. PRIETO ⁽¹⁾, C. PÉREZ-SOBA ⁽²⁾, C. VILLASECA ⁽²⁾, J.A. LÓPEZ-GARCÍA ⁽³⁾ y J. GONZÁLEZ DEL TÁNAGO ⁽²⁾

⁽¹⁾ Dpto Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid

⁽²⁾ Dpto Petrología y Geoquímica, Fac. Ciencias Geológicas, U.Complutense, 28040 Madrid

⁽³⁾ Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Fac. Ciencias Geológicas, U.Complutense., 28040 Madrid

E-mail: prieto@fmc.uva.es, pesoa@geo.ucm.es, granito@geo.ucm.es, jangel@geo.ucm.es, tanago@geo.ucm.es

INTRODUCCIÓN

El circón $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$ es uno de los minerales accesorios más comunes en granitos. Su resistencia a la alteración y a los procesos metamórficos son la causa de que este mineral haya sido objeto de especial atención en estudios aplicados de geocronología, geotermometría o como indicador petrogenético. También se han estudiado los procesos de metamictización de los cristales de circón, un fenómeno natural que puede modificar sus propiedades físicas (aplicación al estudio de los depósitos de residuos radiactivos) y aumentar la susceptibilidad de pérdida de plomo secundario (y sus consecuencias en las dataciones) (Nasdala et al. 2002). Los porcentajes bajos de los análisis químicos totales están relacionados con los procesos metamórficos. Las causas definitivas de estos datos analíticos bajos no son aún bien conocidas.

La composición del circón varía en función de la sustitución $\text{Zr}_{1-x}(\text{Hf,Th,U})_x$ y de su solución sólida con xenotima. Aunque los contenidos de tierras raras no varían demasiado en circones de rocas graníticas, otros elementos traza (Hf, Th, U, Y, HREE) pueden presentar concentraciones importantes en circones de algunos fraccionados félsicos y especialmente de algunas pegmatitas (Uher & Ěerný, 1998).

En este trabajo se han estudiado cristales de circón de un leucogranito aplítico del plutón de la Atalaya Real (Madrid, Sistema Central Español). La composición del circón muestra un alto grado de sustituciones y bajo contenido total. Se han comparado estos datos con los espectros obtenidos mediante espectroscopía micro-Raman, y determinado las posibles relaciones entre las bandas obtenidas y la composición química.

MÉTODOS ANALÍTICOS Y EXPERIMENTALES

Los análisis químicos de los circones se han realizado mediante microsonda electrónica WDS utilizando un modelo JEOL Superprobe JXA 8900-M equipado con co-espectrómetros en el CAI de Microscopía electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. Las condiciones de medida fueron 20 Kv y 50 nA. El diámetro analizado fue de 2-5 mm. Se han utilizado como patrones: albita, kaersutita, almandino, circón, vanadinita y fosfatos de tierras raras (Jarosewich and Boatner, 1991), excepto para U y Th, para los que se

utilizaron vidrios comerciales. Se utilizó un programa de corrección ZAF on line. Para examinar la heterogeneidad composicional de los circones se utilizaron imágenes de electrones retrodispersados (Figura 1).

Los espectros Raman se han obtenido mediante un equipo Jobin-Yvon Horiba 800 UV LabRam-HR (Alta Resolución) dispuesto con un microscopio óptico de luz transmitida y reflejada Olympus BX41, con óptica DIC tipo Nomarski y hasta x100 aumentos. El sistema está equipado con una platina motorizada de micro posicionamiento y focal automática x-y-z, red de difracción de 1200 líneas/mm y utiliza como detector una CCD con cámara Peltier y refrigeración mediante nitrógeno líquido. Como radiación de excitación se dispone de las líneas de láseres UV HeCd, Ar^+ , HeNe y diodo IR, respectivamente. En este estudio se ha utilizado la excitación visible de 632.8 nm del láser de HeNe, focalizado a través del objetivo x100 (Apertura Numérica de 0.95) del microscopio que también recoge la radiación dispersada en una configuración de retrodispersión con el haz láser perpendicular a la superficie plana de la muestra. En esta configuración, según el criterio de difracción de Rayleigh, el diámetro del haz ($\varnothing=1.22 \lambda/\text{NA}$; donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente y NA la apertura numérica del objetivo utilizado) permite alcanzar resoluciones laterales espaciales de $\sim 1 \mu\text{m}$, siendo la resolución en profundidad de $\sim 2 \mu\text{m}$, lo que da un volumen de interacción al focalizar sobre la superficie de la muestra de $\leq 4 \mu\text{m}^3$. Las experiencias se han registrado en modo confocal con un diafragma de entrada de 250 μm , 2 acumulaciones espectrales con substracción automática del ruido de fondo, tiempos de adquisición de 120 s. y 60 mW de potencia. En estas condiciones las resoluciones espectrales son cercanas a 1 cm^{-1} (Prieto y Rull, 2004).

Se han efectuado seis análisis micro-Raman sobre áreas que poseen diferente reflectividad y que fueron analizadas previamente mediante EMPA. Los espectros se han descompuesto en bandas componentes de carácter Gaussiano-Lorentziano (G/L) simétricas, obteniendo para cada banda los parámetros espectrales característicos: número de onda (ω), anchura a media altura (FWHM), carácter (G/L) e intensidad integrada.

CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS Y ZONADOS EN LOS CRISTALES DE CIRCON

Los cristales de circón se encuentran principalmente incluidos en biotita y asociados a xenotima y thorita. Los

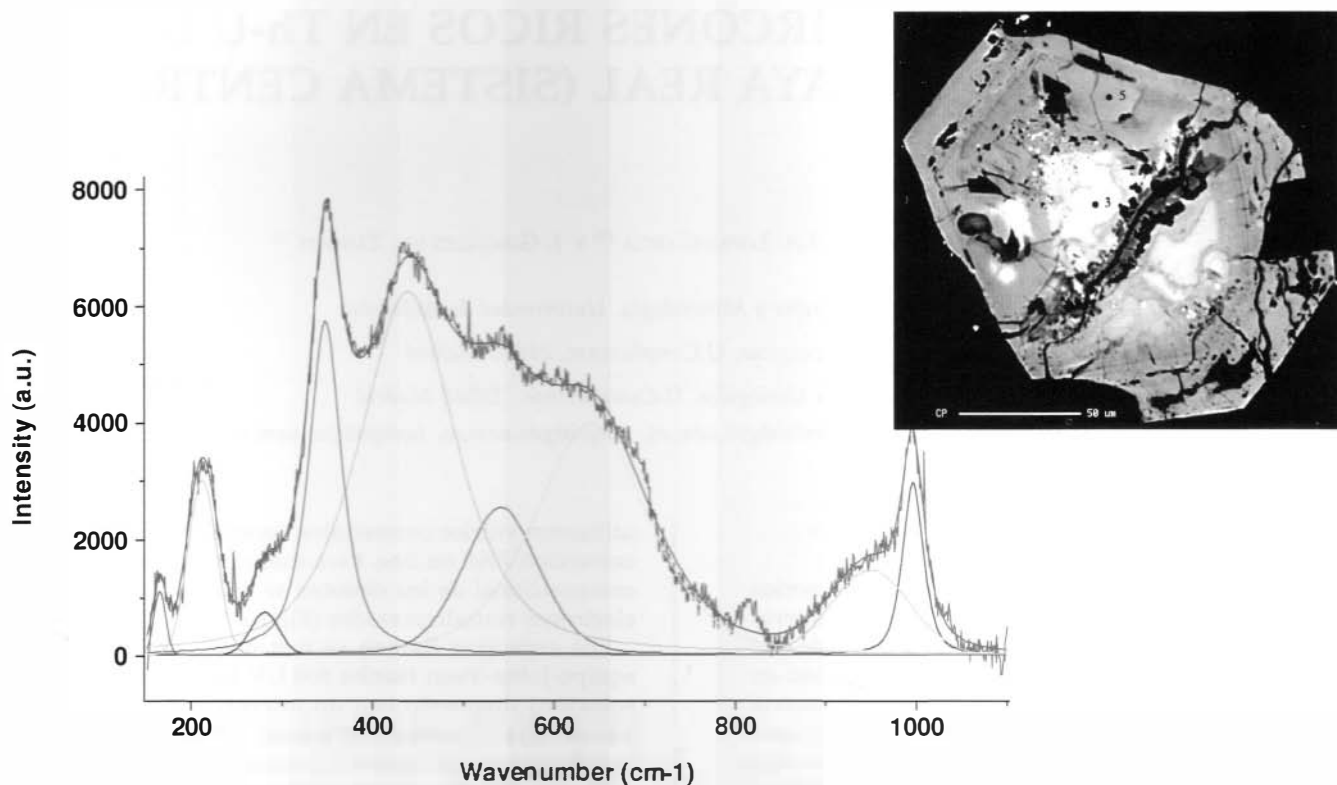


Figura 1: Espectro Raman experimental y deconvolución espectral en bandas componentes, de circón metamáctico obtenido en la zona de mayor reflectividad (región 3 de la imagen de electrones retrodifundidos).

cristales muestran secciones subhedrales entre 30 y 150 μm de longitud. En algunos cristales hay microinclusiones de los principales minerales constituyentes del granito, así como de thorita o xenotima. En la mayoría de ellos hay un zonado irregular con marcados núcleos corroídos (figura 1). Los análisis de microsonda muestran que el zonado está relacionado con los cambios en la composición, principalmente de Y_2O_3 (2.19- 8.54 % peso), HREE_2O_3 (0.66 - 4.78 %), ThO_2 (0.30-4.87 %), UO_2 (0.90-4.24 %) y HfO_2 (0.54-3.67 %).

Generalmente Y, HREE, Th y U disminuye desde el núcleo a los bordes y el Hf se incrementa inversamente. Los centros corroídos de los circones tienen los mayores contenidos en ThO_2 (4.7 al 4.9 %), Y_2O_3 (7.6 al 8.5 %) y HREE_2O_3 (3.7 al 4.8 %). Finalmente, los bajos porcentajes del total del análisis (94 a 97.8%) están relacionados con la sustitución de Zr por Th, U, Y y HREE. La edad estimada del plutón de unos 285 Ma permite la progresiva desintegración de los elementos actínidos incorporados en la estructura del circón.

ESPECTROS RAMAN

El circón presenta cuatro moléculas por celda unidad y pertenece al grupo espacial $I4_1/amd$, está formado por cadenas de tetraedros (SiO_4) alternados con dodecaedros irregulares (ZrO_8) a lo largo del eje c. Los átomos de Zr y Si ocupan posiciones cristalográficas 4a y 4b respectivamente, con simetría posicional $-4m2$ (D_{2d} , V_d). Los átomos de oxígeno ocupan posiciones 16h con simetría de posición m (C_s , C_{1h}). El análisis de la simetría del grupo factor del cristal permite clasificar los modos fundamentales de vibración en distintas representaciones irreducibles del grupo puntual. El reparto de modos fundamentales, activos en espectroscopia Raman, en especies de simetría con

representación irreducible, es la siguiente: $G = 2A_{1g} + A_{2g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g$. (Kolesov et al., 2001). La atribución general de modos internos del espectro Raman de cristales de circón, permite asignar un pico a 974 cm^{-1} con simetría A_{1g} a la tensión simétrica n_1 , de los tetraedros SiO_4 y los situados a 1008 (B_{1g}) y 923 cm^{-1} (E_g) son atribuibles a la tensión antisimétrica $v_3(\text{SiO}_4)$. Dos pares de bandas Raman de mediana intensidad situadas a 641 (B_{1g}), 546 cm^{-1} (E_g) y 439 (A_{1g}), 266 cm^{-1} (B_{2g}) son atribuidas a los modos de deformación antisimétrico $v_4(\text{SiO}_4)$ y simétrico $v_2(\text{SiO}_4)$, respectivamente. Los modos externos del cristal están constituidos por una banda intensa situada en torno a 356 cm^{-1} con especie de simetría E_g , atribuida a libraciones de los grupos SiO_4 y una banda de pequeña intensidad a 202 cm^{-1} (E_g), asignada a los modos de red Zr- SiO_4 . Ahora bien, la incorporación de sustituciones con elementos actínidos (U y Th) y de Hf e Y implica procesos de radiación con partículas α , que originan defectos tipo Frenkel y pérdidas heterogéneas de autocorrelación espacial entre sus átomos (Nasdala et al. 2005). Ello da lugar a un proceso metamáctico con daños estructurales que conducen a circones vitrificados y amorfos, donde las distancias de enlace Zr-O se modifican en función de la concentración de sustituciones catiónicas.

Por consiguiente, la estructura dinámica del cristal y el espectro y los parámetros Raman sufrirán importantes modificaciones a medida que avance el proceso de metamictización. En general los espectros Raman de las seis regiones analizadas muestran importantes desplazamientos de las bandas así como un ensanchamiento de las mismas, que da idea de la fuerte pérdida de cristalinidad del material. Los modos de deformación $v_4(\text{SiO}_4)$ y $v_2(\text{SiO}_4)$, se desplazan hacia la zona de altas energías, entre $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ (v_2A_{1g}) y $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ (v_4E_g). Los modos externos Zr- SiO_4 se desplazan hacia altas frecuencias entre 3 y 9 cm^{-1} .

Por el contrario, los modos de tensión lo hacen hacia bajas energías, entre 12 y 40 cm^{-1} ($\nu_3\text{B}_{1g}$) y $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_1\text{A}_{1g}$), como puede observarse en el registro Raman recogido en la figura 1, correspondiente a la zona Zr3 de un circón natural. En particular la anchura a media altura de la tensión antisimétrica $\nu_3(\text{SiO}_4)$ es uno de los parámetros Raman susceptible de sufrir importantes modificaciones con el grado de vitrificación (Nasdala et al. 2005). La FWHM de esta banda pasa de valores próximos a 2 cm^{-1} en circones cristalinos, hasta 30 cm^{-1} de los metamícticos. En nuestro caso las seis zonas analizadas presentan, para la banda $\nu_3(\text{SiO}_4)$, valores de FWHM de 25.5, 25.0, 23.7, 21.7, 25.8 y 24.8 cm^{-1} para análisis puntuales con concentración estequiométrica total del 99.36% (Zr3), 97.70% (Zr6), 96.14% (Zr4), 95.40% (Zr5), 95.35% (Zr2) y 94.77% (Zr1), respectivamente. Por tanto, las seis regiones analizadas se corresponden a circones con alto grado de metamictización.

Así pues, el grado de vitrificación está relacionado directamente con la concentración de actínidos (U+Th), que a su vez producen una relajación en los enlaces Zr-O, lo que se traduce a nivel dinámico vibracional en un descenso en la frecuencia de las bandas de tensión simétrica (ν_1) y antisimétrica (ν_3) de los tetraedros SiO_4 y un ensanchamiento de la banda de tensión $\nu_3(\text{SiO}_4)$. Los defectos en la densidad cristalina deben afectar al carácter de las bandas de tensión, incrementando su asimetría al romper el estricto ordenamiento espacial y cabe esperar que la relación de intensidades Raman entre ambas tensiones se vea de igual modo afectada. Efectivamente, se observa en la figura 2 una perfecta correlación entre el porcentaje relativo de actínidos (UO_2+ThO_2), frente al contenido porcentual de cationes Zr^{4+} (ZrO_2) determinados por EMPA y la relación de intensidades Raman entre las bandas de tensión de los modos internos simétrico (ν_1) y antisimétrico (ν_3) de los tetraedros SiO_4 . Ello es indicativo de que la modificación estructural de los dodecaedros ZrO_4 induce variaciones importantes en la dinámica vibracional de los tetraedros SiO_4 .

CONCLUSIONES

Una de las principales ventajas de la espectroscopía micro-Raman en investigaciones mineralógicas es su alta resolución espacial y su carácter no destructivo, lo que unido a la determinación química elemental obtenida mediante EMPA, hace de estas técnicas un complemento ideal para el estudio de minerales accesorios e inclusiones sólidas. La espectroscopía micro-Raman permite distinguir con claridad la presencia de fases de soluciones sólidas dentro de minerales zonados y cristales heterogéneos. Es una técnica de caracterización dinámico-vibracional y por tanto muy sensible a los cambios producidos en la cristalinidad de circones naturales sometidos a procesos de metamictización, pudiendo correlacionar concentración catiónica con grado de

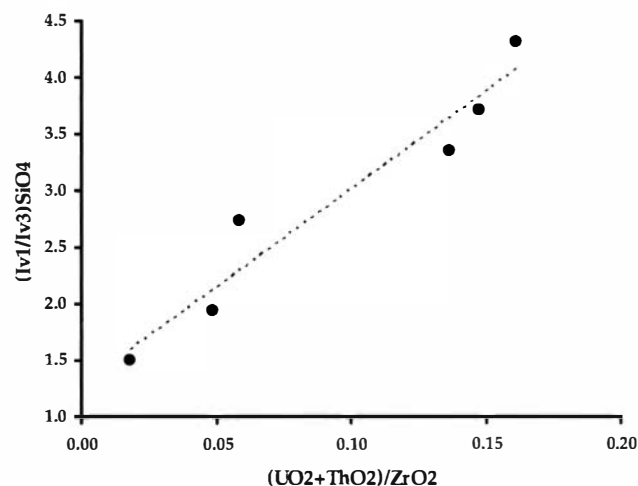


Figura 2: Relación de Intensidades Raman (I_{ν_1}/I_{ν_3}) entre tensiones simétrica y antisimétrica de los tetraedros SiO_4 , versus relación catiónica de actínidos U+Th dividido por el contenido en Zr.

cristalinidad y parámetros dinámico-vibracionales del espectro Raman, a niveles micrométricos. En nuestro estudio puede establecerse una buena correlación entre el grado de sustitución catiónica de actínidos (U, Th) del circón y la relación de intensidades Raman que muestran el carácter metamíctico de los puntos analizados con FWHM de $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$, para la tensión $\nu_3(\text{SiO}_4)$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Alfredo Fernández Larios su ayuda en la obtención de los análisis de microsonda electrónica. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2004-02515.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Hos, P.W.O. & Schaltegger, U. (2003): Review. Mineral. Geochem., 53, 27-62.
- Jarosewich, E.J. & Boatner, L.A. (1991). Geost. Newslett., 15, 397-399.
- Kolesov, B.A. Geiger, C.A. y Armbruster, T. (2001). Eur. J. Mineral., 13, 939-948.
- Nasdala, L. Inmer, G. y Wolf, D. (1995). Eur. J. Mineral., 7, 471-478.
- Nasdala, L., Lengauer, C., Hanchar, J., Krantz, A., Wirth, R., Blanc, P., Kennedy, A., Seydoux-Guillaume, A. (2002). Chem. Geol., 191, 121-140.
- Nasdala, L. Hanchar, J.M., Kronz, A. y Whitehouse, M.J. (2005). Chem. Geol., 220, 83-103.
- Prieto, A.C. y Rull, F. (2004). Macla 1, 18-28.
- Uher, P. & Ěerný, P. (1998). Geol. Carpathica 49, 261-270.